

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-236822

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C01G 9/02

C09D 5/24

C09K 3/16

D21H 19/38

H01B 1/00

(21)Application number : 09-061806

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 27.02.1997

(72)Inventor : TAGUCHI KAZUO

MORIYAMA SHINJI

(54) ZINC OXIDE PARTICULATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the flocculation at the time of formation and to improve electrical conductivity by mixing the zinc oxide precursor obtd. by heating and aging a liquid mixture composed of zinc carboxylate and alcohol and metal hydroxide, then removing the alcohol and calcining the mixture.

SOLUTION: The zinc oxide precursor is obtd. by heating the liquid mixture composed of 0.001 to 10mol/L 1 to 20C (un)satd. aliphat. zinc carboxylate, 7 to 12C (un)satd. carbon cyclic zinc carboxylate or heterocyclic zinc carboxylate and the alcohol to 30 to 160°C, aging the mixture for 5 minutes to 5 hours. This mixture and the metal hydroxide and/or the compd. forming the metal hydroxide by reacting with water of 5 to 200mol per 100mol zinc carboxylate are mixed at -20 to 40°C and after the alcohol is removed by distillation, the mixture is calcined for 10 minutes to 10 hours at 500 to 1000°C, by which the zinc oxide particles having an average particle size of 0.001 to 1µm and volumetric electric resistance of $\leq 1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ are obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-236822

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | F I |
|------------------------------|-------|----------------------|
| C 0 1 G 9/02 | | C 0 1 G 9/02 B |
| C 0 9 D 5/24 | | C 0 9 D 5/24 |
| C 0 9 K 3/16 | 1 0 1 | C 0 9 K 3/16 1 0 1 Z |
| D 2 1 H 19/38 | | H 0 1 B 1/00 A |
| H 0 1 B 1/00 | | D 2 1 H 1/22 B |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) | | |

(21)出願番号 特願平9-61806

(22)出願日 平成9年(1997)2月27日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 田口 和男

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 森山 伸二

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛微粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】生成時の凝集が少なく、導電性に優れた酸化亜鉛微粒子、その製造方法並びにかかる酸化亜鉛微粒子を含有する塗料を提供すること。

【解決手段】カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させ、前記前駆体を金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物と混合した後、アルコールを留去し、焼成することを特徴とする、平均粒子径が0.001～1μmである酸化亜鉛微粒子の製造方法、かかる製造方法により得られる酸化亜鉛微粒子、及びかかる酸化亜鉛微粒子を含有することを特徴とする塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させ、前記前駆体を金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物と混合した後、アルコールを留去し、焼成することを特徴とする、平均粒子径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である酸化亜鉛微粒子の製造方法。

【請求項2】 前駆体を生成させる際の温度が $30 \sim 160^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前駆体と金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物とを混合させる際の温度が $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 焼成する際の温度が $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4いずれか記載の方法により得られる酸化亜鉛微粒子。

【請求項6】 体積電気抵抗が $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項5記載の酸化亜鉛微粒子。

【請求項7】 請求項5または6記載の酸化亜鉛微粒子を含有することを特徴とする塗料。

【請求項8】 表面電気抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする請求項7記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化亜鉛微粒子、その製造方法、およびかかる酸化亜鉛微粒子を含有する塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は白色の半導体であり、その性質を利用し、白色導電体として情報記録紙、プラスチックの帯電防止剤等の分野に利用されている。酸化亜鉛の導電性を向上させるために、従来から種々の方法が提案されている。例えば米国特許第3538022号明細書及び第3538023号明細書に開示されているように、Al、Ga、In、Ge及びSnをドーピングする方法、特開平3-60429号公報に開示されているように酸化亜鉛粉末を針状ないし板状とする方法や、酸化亜鉛の超微粒子を利用する方法等が挙げられる。

【0003】従来より、酸化亜鉛微粒子の製造方法としては、乾式法と湿式法がある。このうち、乾式法には、例えば特開平7-118133号公報に開示されているように、熔融された金属亜鉛を加熱、酸化する方法がある。しかし乾式法で得られる酸化亜鉛微粒子は、高温で合成されるために凝集しやすいという欠点がある。

【0004】一方湿式法では、特開平4-164813号公報及び特開平4-357114号公報に開示されているように、亜鉛塩を 60°C 以上、最終pH9以上のア

ルカリ性下で加水分解して酸化亜鉛の沈殿物を得る方法や、特開平4-280814号公報に開示されているように、陰イオン界面活性剤の存在下で、硫酸亜鉛、炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの反応により塩基性炭酸亜鉛を生成させた後、焼成して得る方法がある。しかしこれらの場合も生成した超微粒子の凝集や凝集による沈殿を完全に防ぐことは難しい。

【0005】このような酸化亜鉛微粒子が凝集した状態では、例えば、塗料中やプラスチック中等での分散性が劣ったり、塗料の導電性が向上しないといった問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、前述の酸化亜鉛微粒子の製造方法における課題を解決するものであり、生成時の凝集が少なく、導電性に優れた酸化亜鉛微粒子、その製造方法並びにかかる酸化亜鉛微粒子を含有する塗料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させ、該前駆体を金属水酸化物と混合した後、アルコールを留去し焼成することにより、生成時の凝集が少なく、かつ導電性に優れた酸化亜鉛微粒子が得られることを見出した。本発明は、かかる発見に基づき更に研究を行った結果、完成するに至ったものである。

【0008】即ち、本発明の要旨は、(1) カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させ、前記前駆体を金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物と混合した後、アルコールを留去し、焼成することを特徴とする、平均粒子径が $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ である酸化亜鉛微粒子の製造方法、(2) 前駆体を生成させる際の温度が $30 \sim 160^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、(3) 前駆体と金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物とを混合させる際の温度が $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記(1)または(2)記載の製造方法、(4)

焼成する際の温度が $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ であることを特徴とする前記(1)～(3)いずれか記載の製造方法、(5) 前記(1)～(4)いずれか記載の方法により得られる酸化亜鉛微粒子、(6) 体積電気抵抗が $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記

(5)記載の酸化亜鉛微粒子、(7) 前記(5)または(6)記載の酸化亜鉛微粒子を含有することを特徴とする塗料、ならびに(8) 表面電気抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 以下であることを特徴とする前記(7)記載の塗料、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説

明する。本発明の酸化亜鉛微粒子の製造方法は、カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させ、前記前駆体を金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物と混合した後、アルコールを留去し、焼成することを特徴とする方法である。

【0010】まず、カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させる工程について説明する。

【0011】本発明に使用されるカルボン酸亜鉛塩は、特に限定されず、炭素数1～20の飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸亜鉛塩、炭素数7～12の飽和又は不飽和の炭素環式カルボン酸亜鉛塩、複素環式カルボン酸亜鉛塩のいずれでも良い。これらの亜鉛塩は、水酸基、スルホン基、カルボニル基等の官能基を有していても良い。また、溶媒中でこれらのカルボン酸亜鉛塩が生成するように、対応するカルボン酸と亜鉛の水酸化物又は亜鉛塩を使用しても良い。

【0012】従って、本発明に使用されるカルボン酸亜鉛塩としては、例えば飽和脂肪族カルボン酸亜鉛塩としては、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酪酸亜鉛、イソ酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、イソ吉草酸亜鉛、ヒバル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸亜鉛塩としては、アクリル酸亜鉛、プロピオール酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、クロトン酸亜鉛、イソクロトン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、エライジン酸亜鉛、マレイン酸亜鉛、フマル酸亜鉛、シトラコン酸亜鉛、メサコン酸亜鉛等が挙げられる。飽和炭素環式カルボン酸亜鉛塩としては、ショウノウ酸亜鉛等が挙げられる。不飽和炭素環式カルボン酸亜鉛塩としては、安息香酸亜鉛、フタル酸亜鉛、イソフタル酸亜鉛、テレフタル酸亜鉛、ナフトエ酸亜鉛、トルイル酸亜鉛、ヒドロアトロパ酸亜鉛、アトロパ酸亜鉛、ケイ皮酸亜鉛等が挙げられる。複素環式カルボン酸亜鉛塩としては、フロ酸亜鉛、テノイル酸亜鉛、ニコチン酸亜鉛、イソニコチン酸亜鉛等が挙げられる。官能基を有するカルボン酸亜鉛塩としては、乳酸亜鉛、クエン酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、アセチルアセトン亜鉛等が、またはこれらの混合物が挙げられる。これらの亜鉛塩は、水和物、非水和物いずれも使用することができる。

【0013】本発明に使用されるアルコールは、特に限定されないが、炭素数1～10のアルコール、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール等、又はこれらの混合物が挙げられ、これらのアルコール中に水分が含まれていても良い。

【0014】カルボン酸亜鉛塩及びアルコールの混合液を加熱熟成して酸化亜鉛前駆体を生成させる際の温度

は、前駆体を十分に生成させて、酸化亜鉛微粒子の生成を促進するために、30℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上であることが望ましく、設備上の負荷を軽減するために、160℃以下、好ましくは120℃以下、さらに好ましくは100℃以下であることが望ましい。

【0015】加熱熟成させる時間は温度等によっても異なるが、通常5分～5時間程度であることが好ましい。また加熱熟成時のカルボン酸亜鉛塩の濃度は、加熱熟成温度でのアルコールに対する溶解度以下であることが好ましく、具体的には、0.001～10モル／リットルが好ましく、さらに好ましくは0.01～1モル／リットルである。

【0016】次いで、得られた酸化亜鉛前駆体と金属水酸化物とを混合させる工程について説明する。

【0017】本発明において、金属水酸化物は、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化セリウム等、又はこれらの混合物が用いられる。なかでも、溶解性の点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等を使用することも可能である。これらの金属水酸化物や水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物は、粉末のまま酸化亜鉛前駆体と混合しても、また前記アルコールに溶解させて混合しても良い。

【0018】前記金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物の使用量は、カルボン酸亜鉛塩から酸化亜鉛への転化率の観点から、カルボン酸亜鉛塩100モルに対して5モル以上、好ましくは10モル以上であることが望ましく、反応後の純度の観点から、カルボン酸亜鉛塩100モルに対して200モル以下、好ましくは150モル以下であることが望ましい。

【0019】また、得られる酸化亜鉛微粒子の導電性をさらに向上させる目的で、金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物を混合する前及び／又は混合後に、アルミニウム等の3価以上の金属を塩、酸化物などの形態で液中に添加しても良い。

【0020】前駆体と金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物とを混合させる際の温度は、前駆体の加水分解による酸化亜鉛微粒子の生成を促進させるために、-20℃以上、好ましくは0℃以上、さらに好ましくは10℃以上であることが望ましく、生成した酸化亜鉛微粒子の凝集を抑制するために、50℃以下、好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下であることが望ましい。

【0021】前駆体と金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物とを混合させる際

の時間は、温度等によっても異なるが、通常5分～5時間程度が好ましい。

【0022】次いで、焼成する工程について説明する。前駆体と金属水酸化物及び／又は水と反応して金属水酸化物を生成させる化合物とを混合させて得られる酸化亜鉛微粒子は、加熱及び／又は減圧操作により溶媒であるアルコールを留去させて粉末とした後、焼成を行う。

【0023】この場合焼成雰囲気は特に限定されず、空気雰囲気中、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中及び水素や炭素共存下等の還元性雰囲気中、いずれも可能である。

【0024】焼成温度は、十分な焼成の効果（導電性の向上）を得るために、500℃以上、好ましくは600℃以上、さらに好ましくは700℃以上であることが望ましく、得られる酸化亜鉛微粒子の凝集を抑制するために、1000℃以下、好ましくは900℃以下、さらに好ましくは800℃以下であることが望ましい。特に500℃よりも低い温度条件下で焼成した場合には、格子欠陥の生成が不十分であり好ましくない。焼成時間は、十分な焼成の効果（導電性の向上）を得るために、10分以上、好ましくは30分以上、さらに好ましくは1時間以上であることが望ましく、得られる酸化亜鉛微粒子の凝集を抑制するために、10時間以下、好ましくは5時間以下、さらに好ましくは3時間以下であることが望ましい。

【0025】このようにして得られる本発明の酸化亜鉛微粒子の形状は、球状または米粒状であり、その平均粒子径は、塗料等への分散のし易さの観点から、0.001μm以上、好ましくは0.01μm以上であることが望ましく、塗膜の導電性の観点から、1μm以下、好ましくは0.1μm以下であることが望ましい。ここで、本発明の酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は、例えば、光散乱式の粒度分布測定機を用いて測定することができる。

【0026】本発明の酸化亜鉛微粒子の導電性は、例えば、体積電気抵抗の測定によりその定量化が可能である。本発明の酸化亜鉛微粒子の体積電気抵抗は、帯電防止性の観点から、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。このような体積電気抵抗による評価は、具体的には後述の実施例で示すように100kg/cm²以上の圧力で酸化亜鉛微粒子を圧密化して直流電源印加後の電気抵抗を測定することにより行われる。

【0027】本発明の酸化亜鉛微粒子は、導電性に優れていることから、帯電すると不具合を生じる用途に使用されるプラスチック等に利用することができる。特に本発明の酸化亜鉛微粒子を含有する塗料は、白色でありながら、プラスチック等の基体の帯電を防止することが出来る。

【0028】本発明の酸化亜鉛微粒子を含有する塗料

は、該酸化亜鉛微粒子と樹脂バインダーとを混合機を用いて混合することにより調製することができる。

【0029】本発明における樹脂バインダーとしては、通常塗料用樹脂として使用されているものが使用でき、特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、UV硬化樹脂等が挙げられる。

【0030】本発明の塗料における酸化亜鉛微粒子の添加量は、樹脂バインダー100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは10～100重量部であることが望ましい。本発明においては、さらに、顔料、溶剤、可塑剤、分散剤等の公知の各種添加剤を加えてもよい。

【0031】本発明の酸化亜鉛微粒子と前記樹脂バインダーとを混合する際に使用される混合機としては、通常、塗料用混合機として使用されているものであれば特に限定されず、例えば、ペイントシェーカー、ホモミキサー、サンドミル等が挙げられる。

【0032】本発明の酸化亜鉛微粒子を含有する塗料の導電性は、例えば、表面電気抵抗の測定によりその定量化が可能である。本発明の酸化亜鉛微粒子を含有する塗料の表面電気抵抗は帯電防止性の観点から、 $1 \times 10^{13} \Omega / \text{sq}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{11} \Omega / \text{sq}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^9 \Omega / \text{sq}$ 以下であることが望ましい。このような表面電気抵抗による評価は、具体的にはプラスチック等の基体に塗料を塗布して直流電源印加後の電気抵抗を測定することにより行われる。

【0033】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例等によりなから限定されるものではない。

【0034】実施例1

酢酸亜鉛2水和物（和光純薬工業（株）製特級試薬）219g及びエタノール（和光純薬工業（株）製特級試薬）を混合して10リットルとし、原料液とした（即ち、当該原料液の酢酸亜鉛の濃度は0.1mol/リットルである）。この原料液を78℃に昇温、保持し、2リットル/時間の速度で3時間留出させ、4リットルの前駆体溶液を得た。続いて当該前駆体溶液を30℃迄冷却した後、水酸化ナトリウム56g（和光純薬工業（株）製特級試薬）を含有する6リットルのエタノールを300ml/分の速度で加えた（即ち、水酸化ナトリウムの添加量は酢酸亜鉛100モルに対して140モルである）。得られたコロイドは透明ないし半透明で、凝集による沈殿は24時間の間認められなかった。得られた粒子を、200℃で真空乾燥してアルコールを留去した後、空気雰囲気下800℃で1時間焼成して、酸化亜鉛微粒子（白色粉末）80gを得た。光散乱式粒度分布測定機（LA-700型、（株）堀場製作所製）により測定した酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は0.27μmであった。さらに得られた酸化亜鉛微粒子を300kg/

cm^2 で圧密化し円盤状に成形した後、100Vで印加してから30秒後の体積電気抵抗を高抵抗測定器(R8340A型、アドバンテスト製)により測定したところ、 $2 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であった。

【0035】実施例2

実施例1で得られた酸化亜鉛微粒子30.0gを、ポリアミド樹脂73.5gと混合し、透明板に塗布したところ、白色の塗膜が得られた。塗料の表面電気抵抗を抵抗測定機(ハイレジスタンスメータ4339A、ヒューレットパッカード製)により測定したところ、 $9 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$ であった。

【0036】実施例3

プロピオン酸亜鉛(片山化学工業(株)製1級試薬)21.2g及び1-アロパノール(和光純薬工業(株)製特級試薬)を混合して1000mlとし、原料液とした(即ち、当該原料液のプロピオン酸亜鉛の濃度は0.1mol/リットルである)。この原料液を94℃に昇温、保持し、200ml/時間の速度で3時間留出させ、400mlの前駆体溶液を得た。続いて当該前駆体溶液を0℃迄冷却した後、0.5mol/リットルの水酸化カリウムのエタノール溶液(和光純薬工業(株)製容量分析用試薬)300mlを30ml/分の速度で加えた(即ち、水酸化カリウムの添加量はプロピオン酸亜鉛100モルに対して150モルである)。得られたコロイドは透明ないし半透明で、凝集による沈殿は24時間の間認められなかった。得られた粒子を、200℃で真空乾燥してアルコールを留去した後、空気雰囲気下700℃で1時間焼成して、酸化亜鉛微粒子(白色粉末)8gを得た。実施例1と同様にして測定した酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は0.25 μm 、体積電気抵抗は $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であった。

【0037】実施例4

実施例3で得られた酸化亜鉛微粒子30.0gを、ポリアミド樹脂73.5gと混合し、透明板に塗布したところ、白色の塗膜が得られた。塗料の表面電気抵抗を抵抗測定機(ハイレジスタンスメータ4339A、ヒューレットパッカード製)により測定したところ、 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ であった。

【0038】実施例5

乳酸亜鉛3水和物(片山化学工業(株)製1級試薬)29.8g及び1-ヘキサノール(和光純薬工業(株)製特級試薬)を混合して1000mlとし、原料液とした(即ち、当該原料液の酢酸亜鉛の濃度は0.1mol/リットルである)。この原料液を158℃に昇温、保持し、200ml/時間の速度で3時間留出させ、400mlの前駆体溶液を得た。続いて当該前駆体溶液を0℃迄冷却した後、0.5mol/リットルの水酸化カリウムのエタノール溶液(和光純薬工業(株)製容量分析用試薬)300mlを30ml/分の速度で加えた(即ち、水酸化カリウムの添加量は乳酸亜鉛100モルに対

して150モルである)。得られたコロイドは透明ないし半透明で、凝集による沈殿は24時間の間認められなかった。得られた粒子を、200℃で真空乾燥してアルコールを留去した後、空気雰囲気下600℃で1時間焼成して、酸化亜鉛微粒子(白色粉末)8gを得た。実施例1と同様にして測定した酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は0.25 μm 、体積電気抵抗は $7 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であった。

【0039】実施例6

実施例5で得られた酸化亜鉛微粒子30.0gを、ポリアミド樹脂73.5gと混合し、透明板に塗布したところ、白色の塗膜が得られた。塗料の表面電気抵抗を抵抗測定機(ハイレジスタンスメータ4339A、ヒューレットパッカード製)により測定したところ、 $1 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ であった。

【0040】実施例7

焼成温度を500℃とした以外は、実施例1と同様の方法で酸化亜鉛微粒子を合成した。実施例1と同様にして測定した酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は0.25 μm 、体積電気抵抗は $3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ であった。

【0041】実施例8

実施例7で得られた酸化亜鉛微粒子30.0gを、ポリアミド樹脂73.5gと混合し、透明板に塗布したところ、白色の塗膜が得られた。塗料の表面電気抵抗を抵抗測定機(ハイレジスタンスメータ4339A、ヒューレットパッカード製)により測定したところ、 $9 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$ であった。

【0042】実施例9

焼成温度を1000℃とした以外は、実施例1と同様の方法で酸化亜鉛微粒子を合成した。実施例1と同様にして測定した酸化亜鉛微粒子の平均粒子径は0.98 μm 、体積電気抵抗は $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ であった。

【0043】実施例10

実施例9で得られた酸化亜鉛微粒子30.0gを、ポリアミド樹脂73.5gと混合し、透明板に塗布したところ、白色の塗膜が得られた。塗料の表面電気抵抗を抵抗測定機(ハイレジスタンスメータ4339A、ヒューレットパッカード製)により測定したところ、 $2 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ であった。

【0044】比較例1

酢酸亜鉛2水和物とエタノールとの混合液の加熱熟成を行わずに、実施例1と同様の方法で水酸化ナトリウムのエタノール溶液を混合した。得られたスラリーは白濁しており、固形分は酢酸亜鉛であった。

【0045】比較例2

実施例1と同様の方法で得られた酸化亜鉛微粒子の粉末の焼成前の体積電気抵抗を測定したところ、 $5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ であった。

【0046】比較例3

エタノールの代わりに水を使用したこと以外は、実施例

1と同様の方法で酸化亜鉛微粒子を合成した。得られたスラリーは白濁しており、凝集により1時間後に沈殿が認められた。透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、板状粒子であり、平均粒子径は $0.2\mu\text{m}$ であった。得られた粒子を、 200°C で真空乾燥してアルコールを除去した後、空気雰囲気下 800°C で1時間焼成して、酸化亜鉛微粒子（白色粉末）を得た。得られた酸化亜鉛微

粒子の体積電気抵抗を実施例1と同様の方法により測定したところ、 $5\times 10^6\Omega\text{cm}$ であった。

【0047】

【発明の効果】本発明により導電性に優れた酸化亜鉛微粒子、及びかかる酸化亜鉛微粒子を含有する塗料を提供することが可能となった。